

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08L 67/02

[12] 发明专利申请公开说明书

C08L 61/28 C08K 5/5313

C08K 5/3492

[21] 申请号 98800827.0

[43]公开日 1999 年 9 月 22 日

[11]公开号 CN 1229422A

[22]申请日 98.6.15 [21]申请号 98800827.0

[30]优先权

[32]97.6.13 [33]JP [31]156533/97

[86]国际申请 PCT/JP98/02625 98.6.15

[87]国际公布 WO98/56857 日 98.12.17

[85]进入国家阶段日期 99.2.12

[71]申请人 汎塑料株式会社

地址 日本大阪市

[72]发明人 花房和人 松岛三典

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 阻燃性热塑性聚酯树脂组合物

[57]摘要

提供即使不使用卤系阻燃剂也具有优良阻燃性、良好机械特性、成型加工性、热滞留稳定性优良的阻燃性热塑性聚酯树脂。其成分和配合比例如下:A)热塑性聚酯树脂 100 份(重量);B)特定的膦酸盐和/或特定的二膦酸盐和/或它们各自的聚合物 5~40 份(重量);C)含氮有机物 1~35 份(重量)。

ISSN 1008-4274

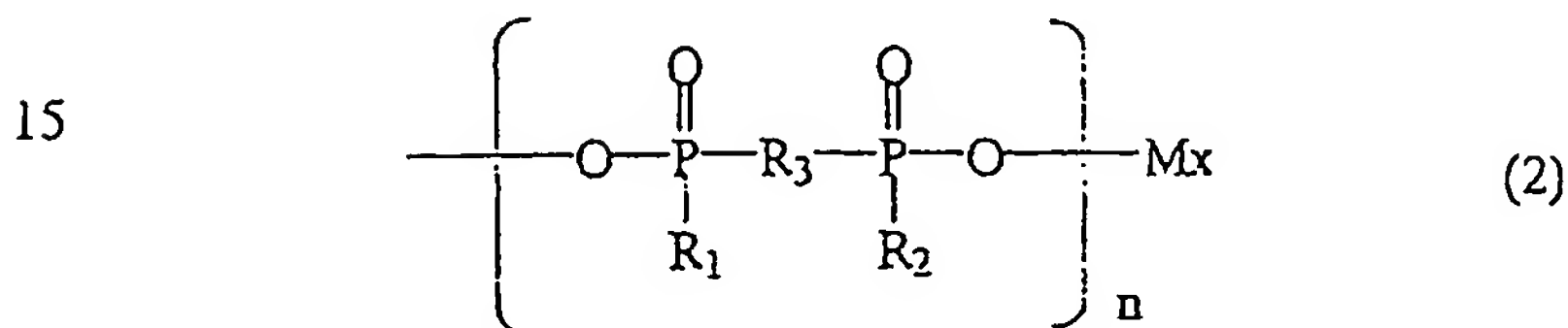
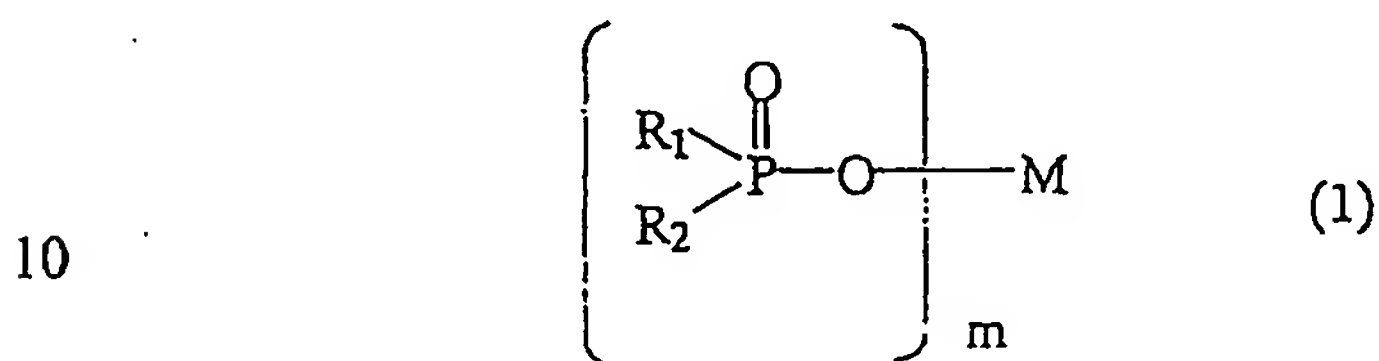
权 利 要 求 书

1. 一种阻燃性热塑性聚酯树脂组合物, 它含有:

(A) 热塑性聚酯树脂 100 份 (重量),

(B) 从由通式 (1) 表示的膦酸盐、通式 (2) 表示的二膦酸盐及其聚合物中至少选择一种 5~40 份 (重量),

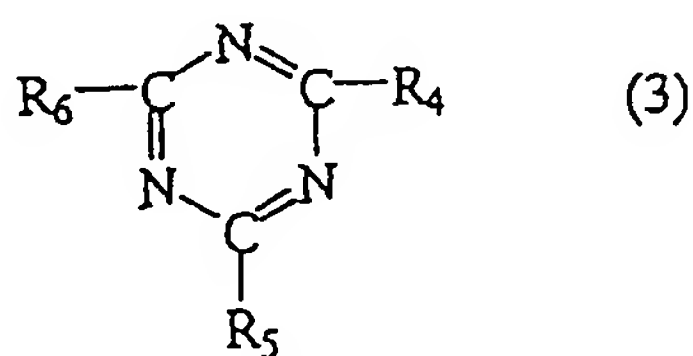
(C) 含氮有机物 1~35 份 (重量),



(式中 R_1 和 R_2 表示直链或带支链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的烷基或苯基, R_3 表示直链或带支链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 亚烷基、亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基, M 表示钙离子或铝离子、 m 为 2 或 3、 n 为 1 或 3、 x 为 1 或 2)。

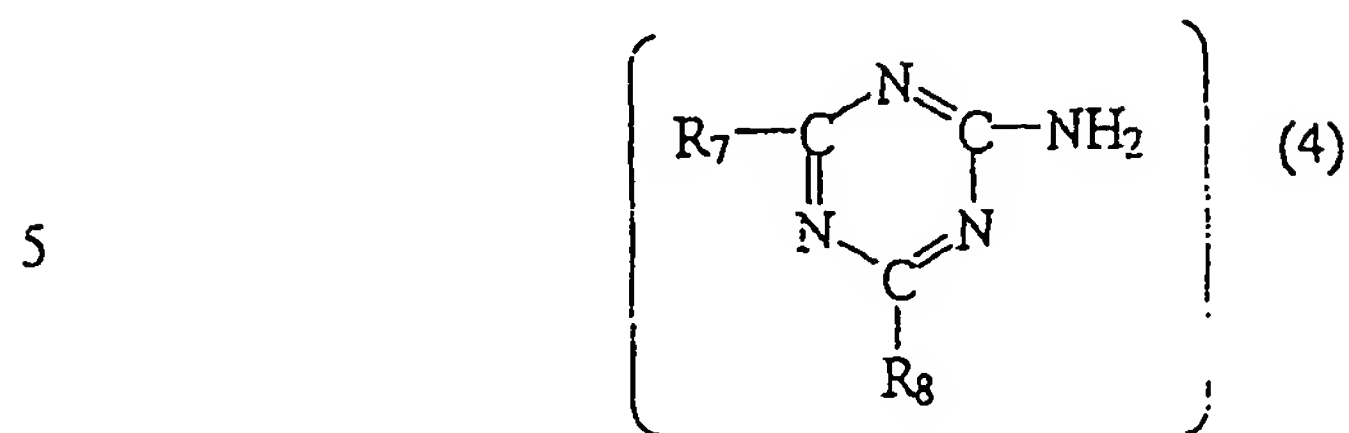
2. 按照权利要求 1 所述组合物, (C) 含氮有机物是含氮缩合物或具有氨基的含氮化合物与酸形成的盐。

3. 按照权利要求 1 所述组合物, (C) 含氮有机物是由通式 (3) 表示的化合物,



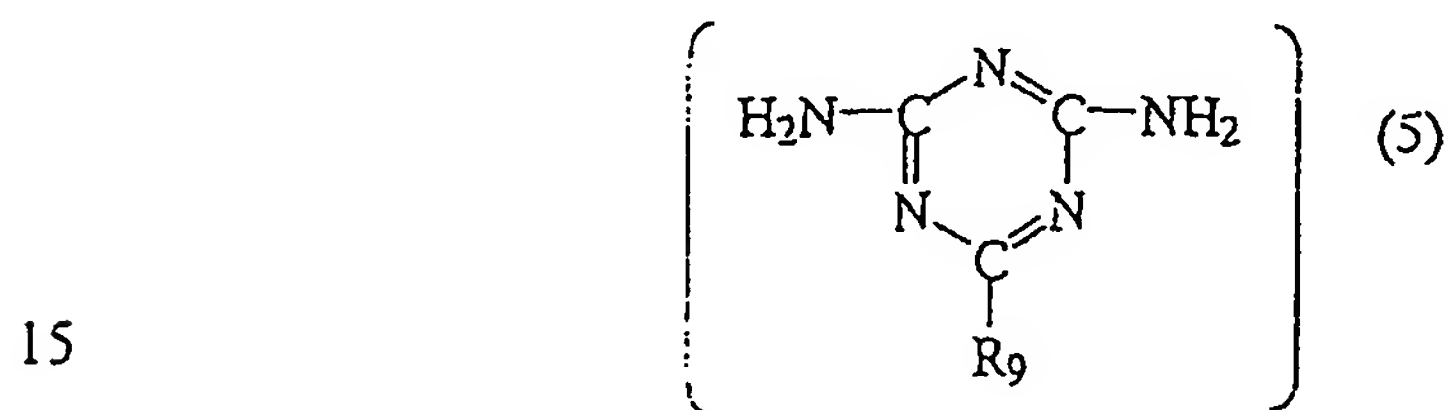
(式中 R_4 、 R_5 、 R_6 是氢原子、氨基、芳基或碳原子数为 1~3 的烷氧基, R_4 、 R_5 、 R_6 相同相异均可)。

4·按照权利要求1所述组合物, (C)含氮有机物是由通式(4)表示的化合物和酸形成的盐,



(式中 R_7 、 R_8 为氢原子、氨基、芳基或碳原子数为 1~3 的烷氧基, R_7 、 R_8 相同相异均可)。

10 5·按照权利要求1所述的组成物, (C)含氮有机物是由通式(5)表示的化合物与甲醛的缩聚物构成的化合物,



(式中 R_9 是氢原子、氨基、芳基或碳原子数为 1~3 的烷氧基)。

6·按照权利要求3所述的组成物, (C)含氮有机物是三聚氰胺。

20 7·按照权利要求4所述的组成物, (C)含氮有机物是三聚氰胺尿酸盐。

8·按照权利要求5所述的组成物, (C)含氮有机物是三聚氰胺和甲醛的缩聚物。

9·按照权利要求1所述的组成物, (A)热塑性聚酯树脂是特性黏度为 0.5~1.3dl/g 的聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂。

25 10·按照权利要求1所述的组成物中, (A)热塑性聚酯树脂是特性黏度为 0.5~1.3dl/g 的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂。

说明书

阻燃性热塑性聚酯树脂组合物

发明的背景

5 技术领域:

本发明是涉及即使不使用卤系阻燃剂也具有优良阻燃性的阻燃性热塑性聚酯树脂组合物及其制造方法。更详细地说,是关于具有优良阻燃性,而且具有良好的机械特性、成型加工性,热滞留稳定性优良的阻燃性树脂组合物及其制造方法。

10 背景技术:

热塑性聚酯树脂由于具有优良的特性,所以广泛地用于制造电气和电子设备零件、汽车零件等。特别是在电气和电子设备领域,为了确保对火灾的安全,使用赋予阻燃性的例子很多。

在赋予热塑性聚酯树脂阻燃性方面,一般使用卤系阻燃剂。然而使用卤系阻燃剂在混练和成型时,作为阻燃剂的杂质所含有的,或者由于热分解发生的卤化物会腐蚀混练机、成型机及模具等。此外,卤系阻燃剂中,含有在分解时发生的极少量有毒的气体。

以往,为了解决这些问题,已知有添加赤磷、磷酸化合物改善阻燃性的方法(例如:特开昭 55-82149 号公报、特开昭 48-91147 号公报)。但是,即便使用这些阻燃剂但改善阻燃性的效果也不充分,不能取得 UL 标准的 V-0 级。作为解决这个问题方法提出了使用特定的磷酸钙或铝盐的方法(特开平 8-73720 号公报)。然而使用这些化合物时,为了取得良好的阻燃性必须多量添加,以至造成成型性下降的问题。

25 本发明的公开

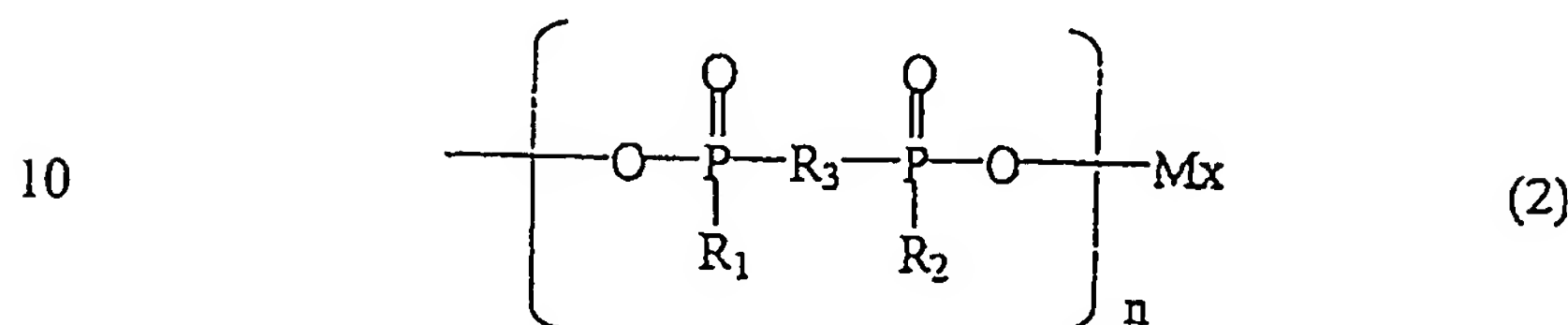
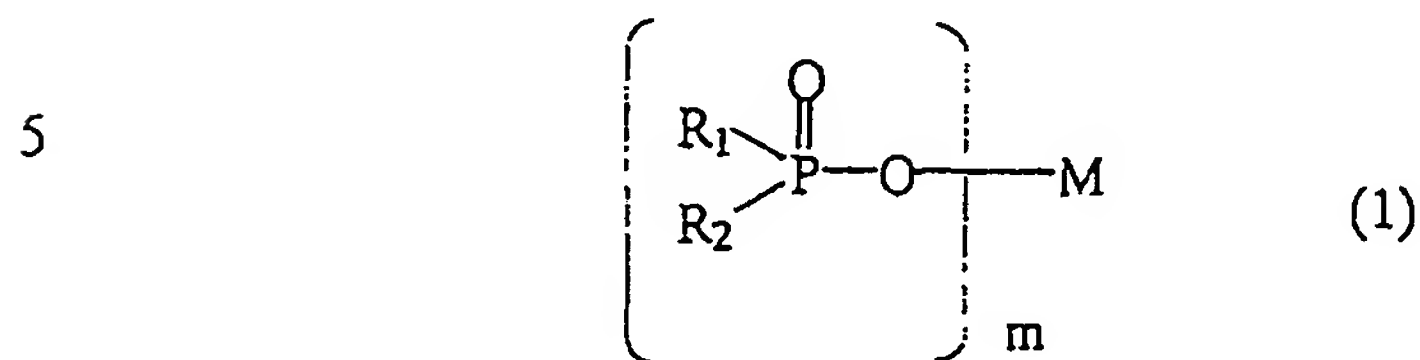
本发明者们对上述的热塑性聚酯树脂,进行了不使用卤系阻燃剂,以合理的成本使其达到具有优良的阻燃性、机械特性、成型性为目的的研究,结果发现通过少量添加氮系化合物可以得到非常良好的阻燃性,完成了本发明。

30 即,本发明是关于与以下组分配合的阻燃性热塑性聚酯树脂组合物:

(A) 热塑性聚酯树脂, 100 份(重量);

(B) 通式(1)表示的膦酸盐和/或通式(2)表示的二膦酸盐和/或其聚合物, 5~40份(重量);

(C) 含氮有机物, 1~35份(重量)。



(式中 R_1 和 R_2 表示直链或带有支链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基、苯基, R_3 表示直链或带有支链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 亚烷基、亚芳基、烷亚芳基或芳亚烷基, M 表示钙离子或铝离子, m 为 2 或 3, n 为 1 或 3, x 为 1 或 2。)

换言之, 本发明的组合物包括成分 (A)、(B)、(C)。

(B) 可从 (1)、(2) 及其聚合物中至少选一种。(C) 含氮有机物, 优选的是含氮缩合物或具有氨基的含氮化合物与酸形成的盐。
发明的详细说明:

20 下面依次详细说明本发明树脂组合物的构成成分。

首先关于作为本发明的基材树脂的热塑性聚酯树脂 (A) 是: 由二羧酸化合物和二羟基化合物缩聚、羟基羧酸化合物缩聚、以及上述三种化合物缩聚得到的聚酯, 本发明对均聚聚酯、共聚聚酯都有效果。

25 这里使用的构成热塑性聚酯树脂的二羧酸化合物的例子, 可举出: 对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二酸、二苯基二酸、二苯醚二酸、二苯基乙二酸、环己二酸、己二酸、癸二酸等已知的二羧酸化合物以及这些二羧酸化合物的烷基、烷氧基、卤素的取代物等。此外, 这些二羧酸化合物也可以以能形成酯的衍生物形式, 例如二甲酯那样的低级醇酯的形式, 在聚合中使用。

30 构成本发明聚酯 (A) 的二羟基化合物的例子可举出: 乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、对苯二酚、间苯二酚、二羟基苯、萘二

醇、二羟基二苯醚、环己二醇、2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷、二乙氧基化双酚 A 等二羟基化合物、聚亚氧烷基二醇、以及它们的烷基、烷氧基、卤素的取代物等, 可使用一种或混合使用两种以上。

5 羟基羧酸的例子可举出: 羟基苯甲酸、羟基萘酸、二亚苯基羟基羧酸等羟基羧酸以及它们的烷基、烷氧基、卤素取代物, 此外, 也可使用这些化合物的能形成酯的衍生物。本发明中可使用这些化合物中的一种或混合使用两种以上。

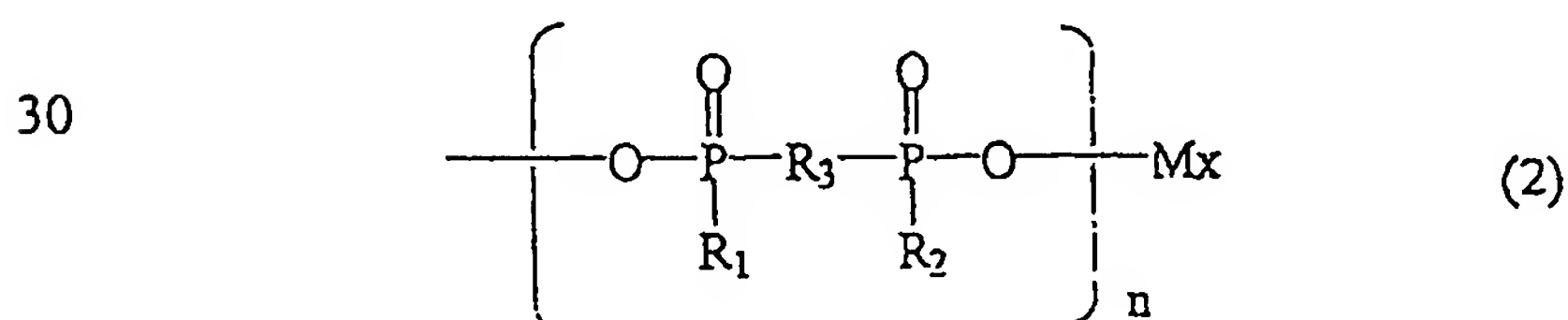
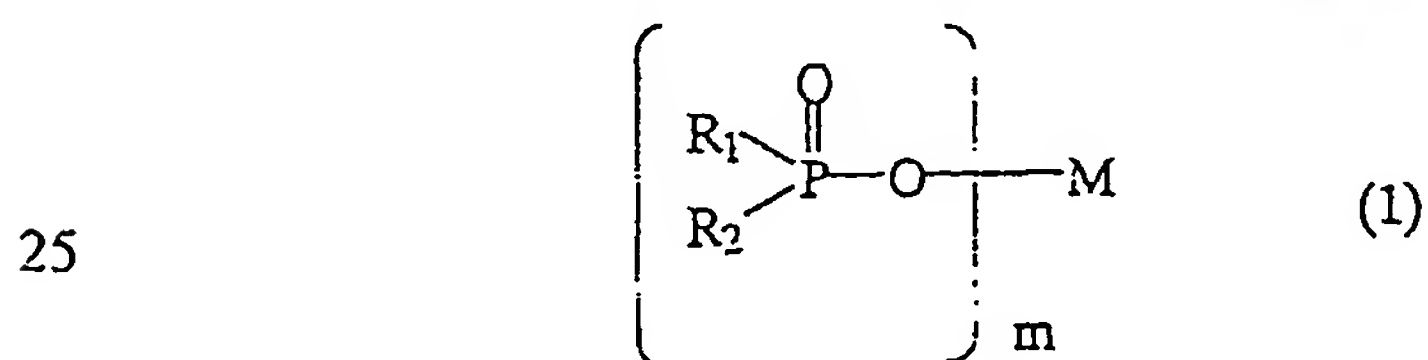
10 除此之外, 也可以少量并用三官能团的单体, 即, 偏苯三酸、均苯三甲酸、苯四酸、季戊四醇、三羟甲基丙烷等所生成的带有支链或交联结构的聚酯。

在本发明中, 使用上述化合物作为单体成分, 经缩聚得到的热塑性聚酯都可作为本发明的 (A) 成分使用, 可单独使用或两种以上混合使用, 优选使用聚对苯二甲酸亚烷基酯, 更优选的是使用对苯二甲酸丁二醇酯和/或对苯二甲酸乙二醇酯为主体的共聚物。

15 另外在本发明中也可以是利用已知的交联、接枝聚合等方法改性的热塑性聚酯树脂。

20 本发明可以使用特性黏度为 0.5~1.3dl/g 的热塑性聚酯, 从成型性和机械特性出发优选使用特性黏度为 0.65~1.1dl/g 的聚酯, 特性黏度低于 0.5dl/g 时, 机械强度急剧下降, 高于 1.3dl/g 时树脂的流动性变差, 成型性劣化。

本发明使用的 (B) 成分, 是通式 (1) 表示的膦酸盐和/或通式 (2) 表示的二膦酸盐和/或其聚合物。



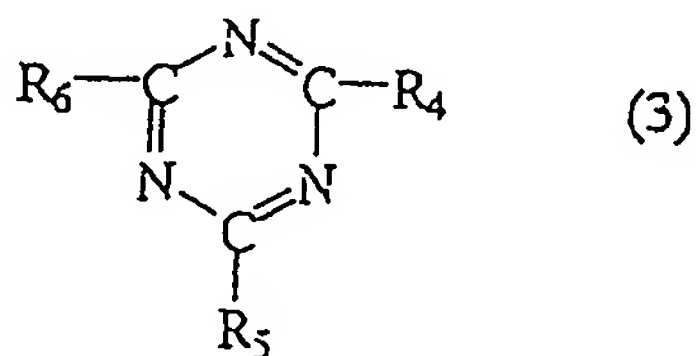
(式中 R_1 和 R_2 表示直链或带有支链的 $C_1 \sim C_6$ 烷基、苯基, R_3 表示直链或带有支链的 $C_1 \sim C_{10}$ 亚烷基、亚芳基、烷基亚芳基或芳基亚烷基, M 表示钙离子或铝离子, m 为 2 或 3, n 为 1 或 3, x 为 1 或 2。)

本发明中使用这些化合物的一种或者两种以上。

5 本发明, 相对于 (A) 热塑性聚酯树脂 100 份 (重量), 可添加 (B) 化合物 5~40 份 (重量), 添加量少于 5 份 (重量) 时, 不能充分达到阻燃性的目的; 超过 40 份 (重量) 时, 机械特性劣化, 同时造成材料成本过高, 失去实用价值。从成本和阻燃性的观点出发, 优选使用 7~35 份 (重量)。

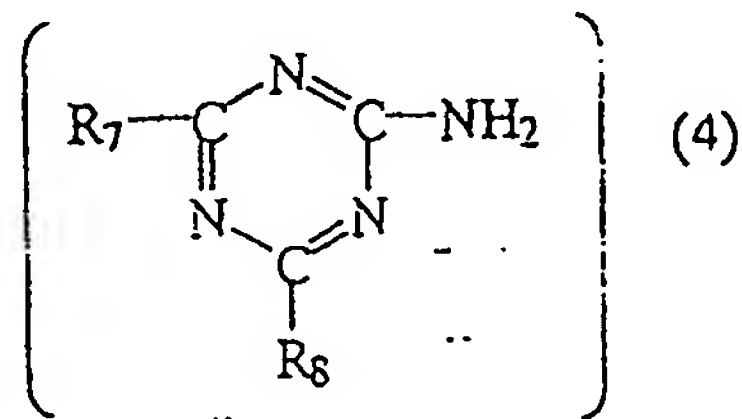
10 本发明作为(C)成分使用的含氮有机物例示如下:

①由通式(3)表示的化合物



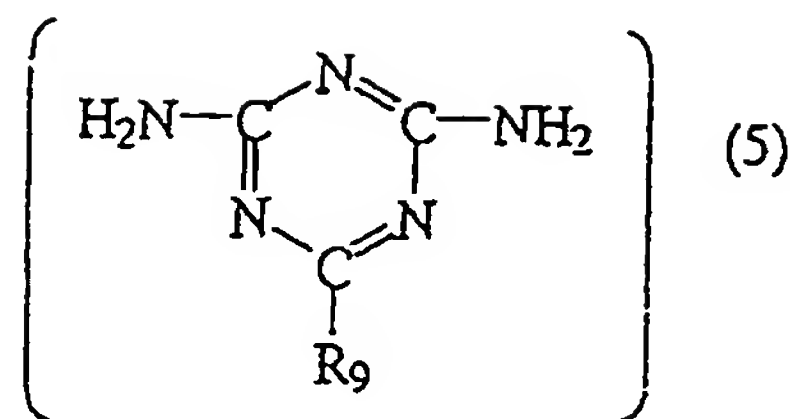
(式中 R_4 、 R_5 、 R_6 表示氢原子、氨基、芳基或者碳原子数为 1-3 的烷氧基, R_4 、 R_5 、 R_6 相同相异均可。

②由通式(4)表示的化合物与酸形成的盐



(式中 R_7 、 R_8 表示氢原子、氨基、芳基或者碳原子数为 1~3 的烷氧基, R_7 、 R_8 相同相异均可。)

③由通式(5)表示的化合物和甲醛的缩聚物



(式中 R_9 表示氢原子、氨基、芳基或碳原子数为 1~3 的烷氧基。)

上述①、②、③的代表物例子如下：①三聚氰胺，②三聚氰胺·尿酸盐、硼酸三聚氰胺盐，③三聚氰胺与甲醛的缩聚物。

本发明可使用这些化合物的一种或者使用两种以上。

10 特别优选的 (C) 成分是含氮缩合物，例如：③由通式 (5) 表示的化合物与甲醛的缩聚物，特别是优选三聚氰胺与甲醛的缩聚物。使用三聚氰胺时，会造成热滞留稳定性下降，使用三聚氰胺甲醛缩合物时热滞留稳定性优良，可以得到综合性能优良的组合物。

15 本发明，相对于 (A) 热塑性聚酯树脂 100 份 (重量) 可添加 (C) 化合物 1~35 份 (重量)，(C) 添加量少于 1 份 (重量) 时，为达到目的必须多量添加 (B) 成分；(C) 添加量超过 35 份时，机械特性劣化。考虑到热滞留稳定性，优选含氮缩合物或具有氨基含氮化合物与酸形成的盐的添加量为 3~25 份 (重量)。

20 本发明使用的热塑性聚酯，以不损害树脂的特征为前提，可添加旨在改善成型品的尺寸稳定性、减少翘曲变形的，非结晶性热塑性树脂、其它的热塑性树脂。可添加的非结晶性树脂没有特定的限制，但是，从热稳定性、尺寸稳定性等观点出发优选添加聚碳酸酯树脂，苯乙烯、丁二烯、丙烯腈作为构成成分的共聚树脂，苯乙烯、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯、丙烯腈作为构成成分的共聚树脂。

25 在不导致本发明阻燃性聚酯树脂组合物性能降低的范围内，这些树脂的添加量优选为：相对于 (A) 成分 100 份 (重量) 添加 45 份 (重量) 以下。

30 另外，本发明的阻燃性树脂材料中，依据其目的，除了前述的成分外，还可辅助地并用其他热塑性树脂。此时，只要是高温下稳定的树脂，都可作为其他热塑性树脂使用。其种类可举出：聚酰胺、聚苯硫醚、聚苯醚、聚缩醛、聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚醚酮、氟树脂等。这些热塑性树脂也可以两种以上混合使用。由于热塑性聚酯燃

烧时，显示形成滴落的倾向，因此，作为聚酯组合物的滴落抑制剂，特别优选添加氟树脂。

另外，本发明的阻燃性树脂材料中，依据其目的，除了前述成分外，根据需要，为了得到机械强度、耐热性、尺寸稳定性（耐变形、耐翘曲）、电气性质等性能优良的成型品，可以配合纤维状、粉粒状、片状的填充剂。

纤维状填充剂的例子可举出：玻璃纤维、碳素纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅·氧化铝纤维、氧化铝纤维、锆纤维、氮化硼纤维、氮化硅纤维、硼纤维、钛酸钾纤维、以及不锈钢、铝、钛、铜、黄铜等金属的纤维状物等无机纤维状物质。特别有代表性的纤维状填充剂是玻璃纤维和碳素纤维。

粉粒状填充剂的例子可举出：碳黑、二氧化硅、石英粉末、玻璃珠、玻璃粉、硅酸钙、硅酸铝、高岭土、滑石粉、白土、硅藻土、石灰石等硅酸盐、氧化铁、氧化钛、氧化锌、氧化铝等金属的氧化物，碳酸钙、碳酸镁等金属的碳酸盐，硫酸钙、硫酸钡等金属的硫酸盐以及碳化硅、氮化硅、氮化硼、各种金属粉末等。片状填充剂的例子可举出：云母、玻璃片、各种金属箔等。

这些无机填充剂可使用一种或者两种以上并用。纤维状填充剂，特别是玻璃纤维，与粉状和/或片状填充剂并用，对于实现兼备机械强度、尺寸精度、电气的性能等是特别优选的组合。

在使用这些填充剂时，如有必要，优选使用收束剂或表面处理剂，这样化合物的例子可举出：环氧树脂系化合物、异氰酸酯系化合物、硅烷系化合物、钛酸酯系化合物等功能性化合物。这些化合物可预先进行表面处理或收束处理使用，也可在材料调制时同时添加。

本发明无机填充剂的添加量，相当于聚酯树脂(A)100份(重量)添加0~150份(重量)，优选是5~100份(重量)。无机填充物的填充量超过150份(重量)时，除了造成成型加工困难外，还会发生成型品的机械强度的问题。并用的功能性表面处理剂的使用量，相当于无机填充物的0~10%(重量)，优选是0.05~5%。

本发明的热塑性树脂材料，为了依据其目的赋予所希望的特性时，可以配合添加通常热塑性树脂和热固性树脂能添加的、已知的物质，即，抗氧剂或紫外线吸收剂等稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、染料

或颜料等着色剂、润滑剂、结晶促进剂、结晶成核剂等。

5 本发明的热塑性聚酯树脂材料的调制，可以利用作为以往的树脂组合物调制方法使用的一般的设备和方法很容易地调制成。例如：1) 各成分混合后，使用单螺杆或双螺杆挤出机混练挤出粒料，然后进行后调制的方法；2) 事先制备出组成不同的粒料，按照所规定的量混合粒料供给成型，成型后得到目的组成的成型品的方法；3) 在成型机中，各成分的一种或两种以上直接进料的制备方法等，使用任何一种方法均可。此外，把一部分树脂成分制成微细粉体与其他成分混合添加，是把这些成分均匀混合是优选的方法。

10

实施例

以下通过实施例具体地说明本发明，只要不超过本发明的要旨，本发明不限于以下的实施例。后面记述的特性评价的测定方法如下：

①拉伸强度

15

依据 ASTM D-638 标准测定拉伸强度。

②热滞留稳定性

20 使用东芝机械公司制 IS80 成型机，设定机筒温度为 260℃（聚对苯二甲酸乙二醇酯时为 280℃），树脂计量后，放置 30 分钟，滞留后成型，制备测定拉伸强度的样片，依据 ASTM D-638 标准测定拉伸强度，评价热滞留稳定性。

③燃烧性试验（UL-94）

依据保险商实验室的课题 94(UL-94)方法，使用 5 个样片（厚：1/32 英寸）进行阻燃性和树脂燃烧时的滴落特性试验。

④荷重挠曲温度

25

依据 ASTM D-648 标准测定荷重挠曲温度。

实施例 1~10、比较例 1~9

使用具有表 5 中所示性质的材料，制备成如表 1、3 所示实施例以及表 2、4 所示比较例的材料，评价它们的特性，以表的形式列出。材料的制造方法如下：

30

膦酸化合物的合成方法

• 1, 2-乙基甲基膦酸铝盐的制造方法（B-1）

取 2106 克（19.5 摩尔）的 1, 2-乙基甲基膦酸溶解在 6.5 升水

中，激烈搅拌的同时加入 507 克（6.5 摩尔）的氢氧化铝，混合物加热至 85℃，在 80~90℃ 搅拌混合物 65 个小时，冷却到 60℃ 进行吸滤，在 120℃ 的真空干燥箱内干燥到衡重后，得到 300℃ 以下不熔融的微粒粉末 2140 克，收率为理论收率的 95%。

5 • 1, 3 乙烷-1, 2-双甲基膦酸钙的制造方法 (B-2)

取 325.5 克（1.75 摩尔）的乙烷-1, 2-双甲基膦酸溶解在 500 毫升水中，边激烈搅拌边在一个小时内逐渐加入 129.5 克（1.75 摩尔）的氢氧化钙，90~95℃ 搅拌混合物数小时，冷却、吸滤。在 150℃ 的真空干燥箱内干燥后，得到 335 克生成物，该生成物在 380℃ 以下不熔融，收率为理论收率的 85%。

其他实施例、比较例使用的树脂、氮化合物如表 5 所示。

< 粒料的制造方法 >

在 (A) 成分的聚酯树脂中加入所定量的 (B) (C) 成分及氟树脂，在 V 型混料机中混合均匀，然后将得到的该混合物在 $\Phi 30\text{mm}$ 的双螺杆挤出机中，从侧进料口加入所定量的玻璃纤维，机筒温度为 260℃ 条件下熔融混合，从机头挤出的树脂条冷却后切断得到粒料。

20

25

30

表 1

实施例序列号	1	2	3	4	5	6	7	8
热塑性聚酯树脂 (A)	PBT1	PBT1	PBT1	PBT1	PBT1	PBT1	PBT1	PBT1
份 (重量)	100	100	100	100	100	100	100	100
腈酸、二腈酸化合物 (C)	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2
份 (重量)	12	10	8	12	5	15	10	9
含氮化合物 (C)	C-2	C-2	C-3	C-3	C-4	C-1	C-2	C-2
份 (重量)	5	10	25	5	15	2	10	3
氟树脂								0, 8
UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
拉伸强度 (Mpa)	48	50	54	49	48	51	53	47
热滞留后的拉伸强度 (Mpa)	47	51	53	47	46	38	53	48

表 2

比较序号	1	2	3	4	5	6
热塑性聚酯树脂 (A)	PBT1	PBT1	PBT1	PET1	PBT1	PBT1
份 (重量)	100	100	100	100	100	100
磷酸、二磷酸化合物 (B)	—	B-1	B-2	B-1	—	B-1
份 (重量)		15	15	20		8
含氮化合物 (C)	—	—	C-1	—	C-2	C-2
份 (重量)			0.5		35	40
UL-94	HB	V-2	V-2	V-2	HB	V-0
拉伸强度 (MPa)	50	49	51	54	39	36
热滞留后的拉伸强度 (MPa)	51	49	42	53	32	30

表 3

实施例序号	9	10
热塑性聚酯树脂 (A)	PBT1	PBT2
份 (重量)	100	100
膦酸、二膦酸化合物 (B)	B—1	B—1
份 (重量)	20	25
含氮化合物 (C)	C—2	C—4
份 (重量)	10	20
玻璃纤维 份 (重量)	60	60
UL—94	V—0	V—0
拉伸强度 (MPa)	142	156
热滞留后的拉伸强度 (MPa)	138	145
荷重挠曲温度 (℃)	220	248

表 4

比较例序号	7	8	9
热塑性聚酯树脂 (A)	PBT2	PBT2	PBT2
份 (重量)	100	100	100
膦酸、二膦酸化合物 (B)	B—1	B—1	B—2
份 (重量)	20	25	50
含氮化合物 (C)	—	C—2	—
份 (重量)		50	
玻璃纤维 份 (重量)	60	60	60
UL—94	V—2	V—0	V—0
拉伸强度 (Mpa)	158	115	142
热滞留后的拉伸强度 (MPa)	148	98	139
荷重挠曲温度 (℃)	219	248	220

表 5

(A)	PBT1	特性粘度为 1.0dl/g 的聚对苯二甲酸丁二醇酯
	PBT2	特性粘度为 0.7dl/g 的聚对苯二甲酸丁二醇酯
	PBT1	特性粘度为 0.8dl/g 的聚对苯二甲酸丁二醇酯
	PBT2	特性粘度为 0.5dl/g 的聚对苯二甲酸丁二醇酯
(C)	C-1	三聚氰胺 和光纯药制
	C-2	三聚氰胺尿酸盐 日产化学制 MC-610
	C-3	硼酸三聚氰胺盐
	C-4	三聚氰胺和甲醛的缩聚物
氟树脂		聚四氟乙烯